

Institut für Chemische Technologie
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen-e.V.

**Papierelektrophoretische Trennung von Thorium,
Protaktinium und Uran**

von
E. Merz

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 289

Institut für Chemische Technologie Jül - 289 - CT

DOK.: Thorium - Electrophoretic Determination
Protactinium - Electrophoretic Determination
Uranium - Electrophoretic Determination

DK.: 546.841 : 537.363 : 54.06
546.796 : 537.363 : 54.06
546.791 : 537.363 : 54.06

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Sonderdruck

*aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, 211. Band, 5. Heft (1965) 331
Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York / J. F. Bergmann, München*

Papierelektrophoretische Trennung von Thorium, Protaktinium und Uran

E. MERZ

Arbeitsgruppe „Institut für Chemische Technologie“ der Kernforschungsanlage
Jülich

Eingegangen am 6. März 1965

Summary. A simple electrophoretic procedure for the separation and determination of thorium, protactinium and uranium is described, based on the different migration velocities of the oxalate complexes of the three elements in an electric field. Their quantitative separation is achieved using a 0.12 M ammonium oxalate electrolyte applying a potential gradient of 16 V/cm for two hours. The anionic migration of the metal oxalate complexes increases in the order Th, Pa, U.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung von Thorium-Brutreaktoren gewinnt die analytisch-chemische Trennung und Bestimmung der Elemente Thorium, Protaktinium und Uran stetig an Bedeutung. Der Konversionszyklus $^{233}\text{Th} \rightarrow ^{233}\text{Pa} \rightarrow ^{233}\text{U}$ erfordert geeignete Verfahren zur schnellen chemischen Analyse eines Gemisches der drei Stoffe. Für eine einfache und schnelle Bestimmung mehrerer Komponenten nebeneinander eignet sich in vielen Fällen die Elektropapierchromatographie besonders gut.

In der Vergangenheit wurde zwar über mehrere Methoden berichtet, die eine elektrophoretische Trennung jeweils zweier der genannten Elemente ermöglichen, jedoch nie über eine gleichzeitige Analyse aller drei nebeneinander. So gelang LEDERER u. VERNOS⁴ die Trennung des Protaktiniums von Uran unter Verwendung eines Fluorwasserstoffsäure-Salzsäuregemisches als Elektrolyt. Uran wandert dabei nur sehr wenig, dagegen zeigt Protaktinium eine stärkere Wanderung. Da Thorium keine Fluorokomplexe bildet und ThF_4 sehr schwer löslich ist, kann auf diesem Wege

keine zufriedenstellende Analyse der drei Elemente erzielt werden⁶. Das Elementpaar Thorium-Uran trennten einerseits PEROLAT³ mit verdünnter Salpetersäure- oder Salzsäure, wohingegen andererseits SATO, NORRIS u. STRAIN⁵ mit einem 0,1 n-Milchsäureelektrolyten zum Erfolg gelangten. Im ersten Falle wandert Thorium schneller als Uran, während beim zweiten Verfahren die Reihenfolge umgekehrt ist.

In unseren Untersuchungen stellten wir fest, daß die Oxalatokomplexe des Thoriums, Protaktiniums und Urans bei Verwendung eines Ammoniumoxalatelektrolyten unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Feld aufweisen. Auf Grund der verschiedenen Nettoladungen und Ionengewichte ihrer anionischen Oxalatokomplexe gelang uns deren quantitative Auftrennung mit Hilfe der Papierelektrophorese. Dabei nimmt die anionische Wanderung der Metalloxalatokomplexe in der Reihenfolge Thorium, Protaktinium, Uran stark zu.

Experimentelles

Alle zu den Untersuchungen verwendeten Reagentien entsprachen dem Reinheitsgrad pro analysi und wurden durch den Chemikalienhandel bezogen.

Die elektrophoretischen Trennungen wurden nach der sogenannten „Einweg“-Methode³ mit einer selbstgebauten Apparatur durchgeführt. Die zu trennenden Substanzen (50–100 µg) wurden in Form eines Striches am Ende eines mit Elektrolyt angefeuchteten 2 cm breiten und 55 cm langen Filtrierpapierstreifens aufgetragen. Die verwendete Papiersorte war Schl. & Sch., Nr. 2043b. Die Enden der Papierstreifen tauchten in die Elektrolytlösung ein, in die ihrerseits die Elektroden eingeführt wurden. Zur Abführung der Jouleschen Wärme wurden die Papierstreifen zwischen zwei Glasplatten geklemmt, die Kontaktauflage mit einem wassergekühlten Messingblock hatten. Die besten Trennergebnisse erzielten wir mit einer 0,12 m Ammoniumoxalatlösung, sie wurde für alle beschriebenen Versuche als Elektrolyt angewandt. Der an die Papierstreifen für die Dauer von 2 Std angelegte Potentialgradient betrug 16 V/cm, die Stromstärke etwa 30 mA.

Zur Auftragung auf die Filtrierpapierstreifen gelangten die anionischen Metalloxalatokomplexe der Elemente Thorium, Protaktinium und Uran. ²³³Pa wurde in Spuren Mengen durch Reaktorbestrahlung von ²³²Th erzeugt und anhand seiner Beta-Strahlung nachgewiesen. Als radioaktiver Indicator für Thorium diente das Nuklid ²³⁴Th, welches aus Uranyl Nitrat nach einem bekannten Ionenaustauschverfahren¹ direkt als Oxalatokomplex abgetrennt wurde. Da für Uran kein geeigneter radioaktiver Indicator zur Verfügung stand, wurden die Papierstreifen nach der elektrophoretischen Trennung einer kurzzeitigen Neutronenaktivierung im Reaktor FRJ-1, Merlin (thermischer Neutronenfluß: $5 \cdot 10^{10} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$), unterworfen und so die Position des Urans auf dem Streifen anhand der induzierten Uran-Spaltproduktaktivität lokalisiert.

Neben dem radiometrischen Nachweis der drei Elemente wurden auch die sonst für Chromatographiezwecke üblichen Farbreaktionsverfahren herangezogen. Der Nachweis der Uranflecke erfolgte durch Besprühen des Papiers mit einer Hexacyanoferrat- oder Quercetinlösung und derjenige des Thoriums mit einer Alizarin- oder Chinalizarinlösung.

Ein quantitativer Nachweis der drei Elemente kann am besten auf aktivierungsanalytischem Wege durchgeführt werden. Die Messung der Fleckengröße bzw. Fleckenintensität gibt allenfalls halbquantitative Resultate.

Ergebnisse und Diskussion

Die unter den beschriebenen Bedingungen erzielten Trennergebnisse der Oxalatokomplexe der Elemente Thorium, Protaktinium und Uran veranschaulicht das in Abb. 1 dargestellte Elektropherogramm.

Die Versuche zeigen, daß nach diesem Verfahren eine absolut quantitative Trennung der drei Elemente voneinander möglich ist. Es tritt weder eine Schwanzbildung bei den einzelnen Elementen auf, noch konnte ein Verschmieren der Elemente oder das Auftreten neutraler Komplexe beobachtet werden. Alle drei Elemente müssen demnach ziemlich stabile Oxalatokomplexe bilden.

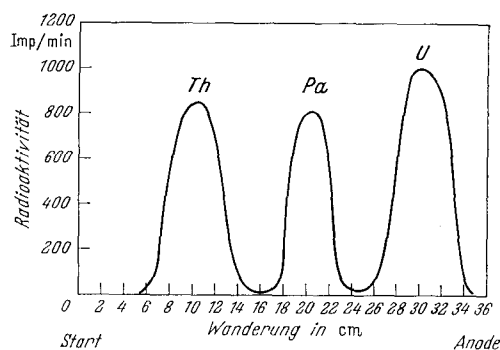


Abb. 1. Elektropherogramm der Oxalatokomplexe des Thoriums (^{232}Th), Protaktiniums (^{231}Pa) und Urans (U-Spaltprodukte). Elektrolyt: 0,12 m $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung, Trenndauer: 2 Std, Potentialgradient: 16 V/cm

Vom Thorium kennt man die beiden Oxalatothorate $\text{M}_2\text{I}[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und $\text{M}_4\text{I}[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$. Den letzteren Typus erhält man teilweise, wenn man als Elektrolyt Oxalsäure anstelle von Ammoniumoxalat nimmt. Der 4-wertige Th-Komplex wandert nur wenig schneller als Pa. Bei der Verwendung von Ammoniumoxalat bildet sich ausschließlich der $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ -Komplex, der eine gute Trennung vom Pa gewährleistet.

Unter den organischen Reagentien bilden Oxalsäure und Citronensäure die stabilsten Komplexe mit Protaktinium². Vermutlich handelt es sich in unserem Falle um die Verbindung $[\text{Pa}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{3-}$.

Das Uran schließlich bildet einen 4fach negativ geladenen Komplex der Formel $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, der entsprechend der höchsten Ladung am schnellsten von den drei Oxalatokomplexen wandert. Verkürzt man die Elektrophoresedauer bei gleichem Potentialgradienten, so ist der erzielte Trenneffekt entsprechend geringer; wird die Zeit von 2 Std wesentlich überschritten, bekommt man zunehmend unschärfere Peaks. Eine Erhöhung der Spannung zeigt einen ähnlichen Effekt; außerdem kann die lokale Wärmeentwicklung im Papierstreifen so ansteigen, daß die Streifen an der Wanderungsfront durchbrennen. Wählt man die Spannung zu niedrig, ist die Trennwirkung ungenügend. Die Gefahr des Durchbrennens der Elektrophoresestreifen besteht übrigens auch bei zu hoher Elektrolytkonzentration. Neben Oxalat wurden noch einige andere Elektrolyte wie Tartrat und Citrat ausprobiert, die jedoch wesentlich schlechtere Ergebnisse lieferten, so daß sie keiner eingehenden Prüfung unterzogen wurden.

Die quantitative Bestimmung der drei Elemente nach der elektrophoretischen Trennung dürfte keine Schwierigkeiten bereiten, da sich die Gewichtsmengen der Elemente entweder bereits anhand ihrer natürlichen Radioaktivität, oder aber durch eine nachträgliche Radioaktivierung ziemlich genau ermitteln lassen.

Zusammenfassung

Es wird ein einfaches elektrophoretisches Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Thorium, Protaktinium und Uran beschrieben, das auf den unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Oxalato-komplexe der drei Elemente im elektrischen Feld beruht. Ihre quantitative Trennung gelingt unter Verwendung eines 0,12 m Ammoniumoxalat-Elektrolyten bei einem Potentialgradienten von 16 V/cm und einer Trenndauer von 2 Std. Die anionische Wanderung der Metalloxalato-komplexe nimmt in der Reihenfolge Th, Pa, U stark zu.

Für das fördernde Interesse an dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. O. KNACKE herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt Fr. MARIA KNORR für ihre tatkräftige Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

Literatur

¹ BARNES, J. W.: In: The Radiochemistry of Thorium, Nat. Acad. Sci. Series, NAS-NS 3004, Office Techn. Serv., Washington 25, D. C., U.S.A. (1960). — ² CASEY, A. T., and A. G. MADDOCK: J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 289 (1959). — ³ LEDERER, M., H. MICHL, K. SCHLÖGL u. A. SIEGEL: Handbuch der Mikrochemischen Methoden. Bd. III, Anorg. Chromatographische Methoden. Wien: Springer 1961. — ⁴ LEDERER, M., u. J. VERNOS: C. R. Acad. Sci., Paris **244**, 2388 (1957). — ⁵ SATO, T. R., W. P. NORRIS, and H. H. STRAIN: Analyt. Chemistry **26**, 267 (1954); vgl. diese Z. **146**, 34 (1955). — ⁶ VERNOS, J.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 155 (1959); vgl. diese Z. **172**, 126 (1960).

Dr. E. MERZ,
Arbeitsgruppe „Institut für Chemische Technologie“ der Kernforschungsanlage
Jülich, 517 Jülich